

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-134511

(43)公開日 平成8年(1996)5月28日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 2 F	9/04	C		
	1/00	K		
	3/10			
C 2 2 C	5/04			
			B 2 2 F 3/ 10	F
			審査請求 未請求	請求項の数14 F D (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平6-303050

(22)出願日 平成6年(1994)11月11日

(71)出願人 000217228  
田中貴金属工業株式会社  
東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号

(72)発明者 山崎 春樹  
神奈川県伊勢原市鈴川26番地 田中貴金属  
工業株式会社伊勢原工場内

(72)発明者 浜田 登喜夫  
神奈川県伊勢原市鈴川26番地 田中貴金属  
工業株式会社伊勢原工場内

(72)発明者 池松 良治  
神奈川県伊勢原市鈴川26番地 田中貴金属  
工業株式会社伊勢原工場内

(54)【発明の名称】 強化白金材料の製造方法

(57)【要約】

【目的】 製造時間を短縮でき、膨れが生ぜず、安定したクリープ強度を有する強化白金材料を得ることのできる製造方法を提供する。

【構成】 白金にIVa族元素及びランタン系希土類元素の少なくとも1種を0.05～1%添加した合金を、フレームガン、アーク溶射ガン、レーザー加工、線爆発法のいずれかにより熔融固化してアトマイズ粉を作り、次にこのアトマイズ粉を酸化処理し、次にこの粉末を不活性ガス雰囲気中の粉砕機で有機溶剤を用いて湿式微粉砕し、次いでこの微粉末を乾燥し、然る後圧縮成形、熱処理、熱間鍛造、焼鈍、冷間圧延して所要形状の強化白金材料を作ることとを特徴とする強化白金材料の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 白金素地中に金属酸化物が微細に分散した強化白金材料の製造方法であって、該金属酸化物の前駆体となる金属元素と白金とからなる白金合金を熔融噴霧した後、得られた白金合金粉末を湿式微粉碎処理することを特徴とする強化白金材料の製造方法。

【請求項 2】 湿式微粉碎処理する手段が、気相と液相の混合相からなる密閉容器内にて大気を遮断して行なわれる手段であることを特徴とする請求項 1 に記載の強化白金材料の製造方法。

【請求項 3】 湿式微粉碎処理前に先立ち白金合金粉末の酸化処理がなされることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の強化白金材料の製造方法。

【請求項 4】 湿式微粉碎処理後に白金合金粉末の酸化処理がなされることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の強化白金材料の製造方法。

【請求項 5】 液相が有機溶媒である請求項 2 ないし 4 のいずれか 1 つに記載の強化白金材料の製造方法。

【請求項 6】 白金合金が、IVa 族元素及びランタン系希土類元素の少なくとも 1 種を 0.05～3 重量%含有し、残部白金からなるものであることを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 つに記載の強化白金材料の製造方法。

【請求項 7】 白金に IVa 族元素及びランタン系希土類元素の少なくとも 1 種を 0.05～1 重量%添加してなる合金粉末を酸化処理した後、不活性ガス雰囲気の中を粉砕機を用い、有機溶剤とともに湿式微粉碎処理し、さらに乾燥後、熱処理及び機械的加工によって所要の形状をもった強化白金材料を作製することを特徴とする強化白金材料の製造方法。

【請求項 8】 合金粉末として、フレームガン、アーク溶射ガン、レーザー加工、線爆発法のいずれかによって熔融噴霧してえられるアトマイズド粉末を用いたことを特徴とする請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 つに記載の強化白金材料の製造方法。

【請求項 9】 合金粉末の酸化処理が 1000℃～1400℃、1～24 時間の酸化処理であることを特徴とする請求項 3 ないし 8 のいずれか 1 つに記載の強化白金材料の製造方法。

【請求項 10】 湿式微粉碎が、アルゴンガス雰囲気中のボールミル、振動ミル、遊星ミル、アトライターのいずれかで有機溶剤を用いた 0.5～数 100 時間の湿式微粉碎であることを特徴とする請求項 1 ないし 9 のいずれか 1 つに記載の強化白金材料の製造方法。

【請求項 11】 上記有機溶剤がヘプタン又はアルコールであることを特徴とする請求項 5 ないし 10 のいずれか 1 つに記載の強化白金材料の製造方法。

【請求項 12】 上記ランタン系希土類元素が、サマリウム及びユーロピウムの内のいずれか 1 つであることを特徴とする請求項 6 ないし 11 のいずれか 1 つに記載の強化

白金材料の製造方法。

【請求項 13】 上記 IVa 族元素がジルコニウムであることを特徴とする請求項 6 ないし 12 のいずれか 1 つに記載の強化白金材料の製造方法。

【請求項 14】 上記熱処理及び機械的加工が、圧縮成形、熱処理、熱間鍛造、焼鈍、冷間圧延からなる処理及び加工であることを特徴とする請求項 7 ないし 13 のいずれか 1 つに記載の強化白金材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、光学ガラス、ガラスファイバー等のガラスやセラミックスを熔融状態で取り扱う部品の素材となる強化白金材料を作る製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来の強化白金材料の製造方法として、特公昭 52-12125 号公報に記載されるものがある。この製造方法は、白金に少量のジルコニウムを添加した合金をスプレー法により 10～200 μm の球状粉末を作り、次にこの球状粉末をポリプロピレン裏打ボールミルで乾式粉碎して 3～6 μm の薄片となし、次いで薄片中のポリプロピレンを 200℃で 2 時間酸化して除去し、次に薄片をシリカ皿で 100 時間、700℃で加熱して内部酸化し、以後プレス固化、真空焼結、再プレス、再焼結、鍛造、焼鈍、冷間圧延を行うものである。ところで、この強化白金材料の製造方法は、クリープ強度の向上に効果があるものの、乾式粉碎に於いて、大気中のガスが粉末に巻き込まれ易く、巻き込まれたガスが鍛造、焼鈍、冷間圧延の工程中に膨脹し、ふくれが生じることがある。このふくれが生じた材料はクリープ強度にも、悪影響を及ぼし、クリープ試験中に突然切れることがある。従って、安定したクリープ強度が得られないという問題がある。また、従来の製造方法は工程が複雑で長いという欠点もあった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 そこで本発明は、製造時間を短縮でき、ふくれが生じず、安定したクリープ強度を有する強化白金材料を得ることのできる製造方法を提供しようとするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するための本発明は、白金素地中に金属酸化物が微細に分散した強化白金材料の製造方法であって、該金属酸化物の前駆体となる金属元素と白金とからなる白金合金を熔融噴霧した後、得られた白金合金粉末を湿式微粉碎処理することを特徴とする強化白金材料の製造方法である。湿式微粉碎処理する手段は気相と液相の混合相からなる密閉容器内にて大気を遮断して行なうことが好ましく、液相が有機溶媒であることが特に望ましい。白金合金としては IVa 族元素及びランタン系希土類元素の少なくとも 1 種

3

を0.05～3重量%を含有し、残部白金からなるものが好ましく、特にサマリウム、ユーロピウム又はジルコニウムを含有したものが望ましい。

【0005】また、上記課題を解決するための本発明の強化白金材料の製造方法は白金に、IVa族元素及びランタン系希土類元素の少なくとも1種を0.05～1重量%添加してなる合金粉末を酸化処理した後、不活性ガス雰囲気

10 10の粉碎機を用い、有機溶剤とともに湿式微粉碎し、さらに乾燥後、熱処理及び機械的加工によって所要の形状をもった強化白金材料を作ること

10 20を特徴とする強化白金材料の製造方法である。本発明に用いる合金粉末としては、フレームガン、アーク溶射ガン、レーザー加工、線爆発法のいずれかによって溶融噴霧してえられるアトマイズド粉末が望ましい。酸化処理を湿式微粉碎処理の前後、特に前に行なうことが好ましい。合金粉末の酸化処理条件は1000℃～1400℃、1～24時間の酸化処理であることが望ましい。酸化処理としては大気中で白金合金線

20 30を溶射してもよい。該合金粉末を酸化処理後アルゴンガス雰囲気中のボールミル、振動ミル、遊星ミル、アトライターのいずれかを用い有機溶剤とともに0.5～数100時間の湿式微粉碎処理を行なうことにより本発明の効果がより良く引き出される。その際、有機溶剤としてヘプタン又はアルコールを用いる事が微粉碎の効果を高める事に寄与する。なお、湿式微粉碎の時間は、粉碎機の種類によって、上記の範囲で決めることができる。上記の方法により微粉碎された合金粉末は、圧縮成形、熱処理、熱間鍛造、焼鈍、冷間圧延からなる処理及び加工により所望の形状を有した強化白金材料とする事ができる。

【0006】

【作用】上記のように本発明の強化白金材料の製造方法は、湿式微粉碎処理を気相と液相の混合相からなる密閉容器内で大気を遮断して行なうので、大気中のガスのまき込みがないとともに白金合金粉末が効率良く塑性加工されて微細になる。この場合の湿式微粉碎処理は合金化粒子の白金素地への均一分散を目的とするものではなく、造粒化工程を経ないものである。液相はその後に蒸発、分解等により除去されるものであるから、除去しやすい有機溶媒が特によい。酸化処理は白金合金粉末の状態

40 50で湿式微粉碎処理前後になされることが操作性から好ましいが、酸化処理による体積膨脹歪みを塑性加工で除去できることから湿式微粉碎処理前の方がよい。白金合金としてはIVa族元素及びランタン系希土類元素の少なくとも1種を0.05～3重量%含有し、残部白金からなるものが好ましく、特にクリープテスト等の結果からサマリウム、ユーロピウムあるいはジルコニウム元素が望ましい。

【0007】また、上記のように本発明の強化白金材料の製造方法は、その代表的実施態様において、白金にIVa族元素及びランタン系希土類元素の少なくとも1種を

4

0.05～1%添加した合金を、フレームガン、アーク溶射ガン、レーザー加工、線爆発法のいずれかにより、溶融固化してアトマイズド粉末を作った後、例えば1250℃、24時間酸化処理するので、その後微粉碎した後で従来のような700℃、100時間での内部酸化は不要となり、またプレス固化後の真空焼結(1400℃、5時間)も不要で、圧縮成形後の熱処理は1250℃、1時間のみで十分である。また、本発明の強化白金材料の製造方法は、微粉碎の工程に於いて、粉末を不活性ガス雰囲気中の粉碎機

10 20で有機溶剤を用いて湿式微粉碎処理し、さらにこの微粉末を乾燥処理し、有機溶剤を蒸発させるので、空気やガスが粉末に巻き込まれることがなく、その後の圧縮成形、熱処理、熱間鍛造、焼鈍、冷間圧延の工程に於いて材料にふくれを生じることがない。従って、安定したクリープ強度の強化白金材料が得られる。特に、上記のように有機溶剤としてヘプタンを用いて湿式微粉碎処理すると、粉碎時の微粉碎作用が促進され、効率良く微粉碎が行われる。なおIVa族元素またはランタン系希土類元素の添加量を0.05～3%と限定したのは、0.05%未満では強化が不十分であり、1%を越えると加工がむずかしく、3%を越えると加工ができなくなるためである。

【0008】

【実施例1】本発明の強化白金材料の製造方法の一実施例を比較例と共に説明する。サマリウムを0.3%含有する白金インゴット12kgを、真空溶解及び鍛造により作成した。次にこのインゴットを溝ロール圧延して線径1.6mmに伸線した。次にこれをアーク溶射ガンを用いてアーク放電で溶融させ、白金-サマリウム合金溶湯を圧搾空気により銃口より1m離れた蒸留水の浴の表面へ向けて噴霧し、粒径10～200μmの球状粉末10kgを得た。次にこの粉末を蓋の無いアルミナ製トレイに入れ、1250℃の大気中24時間酸化処理を行った。この酸化処理した粉末5kgを球径10mmのジルコニア製ボールが入った220mm口径、内容積5lのジルコニア製ポット(蓋の部分はSUS304製で真空引きとヘプタン投入バルブが設けられている)に入れ、ポット内を先ず $3 \times 10^{-3}$  Torrの真空にした後、アルゴンガスをフローさせながらヘプタンを100cc投入し、ポット内を1.1atmのアルゴン圧に保ち、バルブを閉じた。次にこのポットを転造ボールミル

40 50にかけ、前記粉末を50時間にわたって湿式微粉碎処理した。次にこの湿式微粉碎処理された微粉末をヘプタン除去の為、蓋の無いステンレスバット容器に入れ、100℃、2時間乾燥処理した。この湿式微粉碎処理及び乾燥処理で、前記の10～200μmの球状粉末は、厚さ2～5μmの種々の形をした非常に細かいミクロの表面積が非常に大きい鱗片状粉末となった。この鱗片状粉末A5kgと、比較例として酸化処理後湿式微粉碎処理しなかった球状粉末B5kgとを、夫々鋼ダイス中65kgf/mm<sup>2</sup>の圧力で圧搾固化し、51mm×68mm×72mmの固化物を作った。次にこれらの固化物を、大気中1250℃、1時間熱処理後、

鋼ダイス中85kgf/mm<sup>2</sup>の圧力で再圧搾した。次に両面固化物を、1250℃で高温鍛造し、鍛造後インゴットを大気中1250℃、30分焼鈍した。次に冷間圧延し、1mm厚の板を作った。こうして作った2種の板からクリープ試験片(JIS13B引張試験片)を採取し、この試験片a、bについて大気中、1400℃で一定荷重、応力破壊(クリープ)試験を行った処、下記の表1に示すような結果を得た。尚、試験片aは、本願実施例である粉末Aを加工してえられた試料であり、試験片bは比較例の粉末Bによる試料である。

【0009】

【表1】

試験片	試料 N.º	クリープ荷重に対する耐久時間		
		2.00kgf/mm <sup>2</sup>	1.48kgf/mm <sup>2</sup>	0.98kgf/mm <sup>2</sup>
a 実施例	1	98時間	288時間	—
	2	106 "	306 "	—
	3	123 "	332 "	—
	4	86 "	220 "	—
	5	—	491 "	—
	6	—	589 "	—
	7	—	261 "	—
	8	—	318 "	—
	9	—	406 "	—
	10	—	308 "	—
b 比較例	1	—	21時間	421
	2	—	11 "	153
	3	—	25 "	187
	4	—	16 "	> 237
	5	—	22 "	> 238
	6	—	43 "	410
	7	—	18 "	—
	8	—	24 "	—
	9	—	28 "	—
	10	—	39 "	—

(注 &gt;100 は 100時間経過後タリプ破断しなかったことを示す。)

【0010】

【実施例2】ユーロピウムを0.3%含有する白金合金インゴット12kgを、実施例1を同様の方法で、同様の条件で加工し、酸化処理後湿式微粉碎処理した鱗片状粉末C 5kgと比較例として酸化処理後湿式微粉碎処理しなかった球状粉末D 5kgとを同様の工程で加工し、1mm厚の板を作った。こうして作った2種の板からクリープ試験片(JIS13B引張試験片)を採取し、この試験片c、dについて大気中、1400℃で一定荷重、応力破壊(クリープ)試験を行った処、下記の表2に示すような結果を得た。尚、試験片cは粉末Cから、試験片dは粉末Dからそれぞれ加工してえられた試料である。

【0011】

【表2】

試験片	試料 N.º	クリープ荷重に対する耐久時間		
		2.00kgf/mm <sup>2</sup>	1.48kgf/mm <sup>2</sup>	0.98kgf/mm <sup>2</sup>
c 実施例	1	68時間	204時間	—
	2	54 "	322 "	—
	3	70 "	196 "	—
	4	46 "	251 "	—
	5	88 "	188 "	—
	6	—	222 "	—
	7	—	286 "	—
	8	—	349 "	—
	9	—	248 "	—
	10	—	305 "	—
d 比較例	1	—	52時間	> 237
	2	—	79 "	> 237
	3	—	54 "	583
	4	—	45 "	> 250
	5	—	68 "	> 292
	6	—	60 "	—
	7	—	34 "	—
	8	—	64 "	—
	9	—	49 "	—
	10	—	63 "	—

【0012】

【実施例3】ジルコニウムを0.3%含有する白金インゴット12kgを、実施例1と同様の条件で加工し、酸化処理後、転造ボールミルを用いて、50時間、100時間及び200時間実施例1と同様の湿式微粉碎処理して3種類の鱗片状粉末E、F、Gを作成した。次にこれらの粉末と、比較例として酸化処理後湿式微粉碎処理しなかった球状粉末H 5kg、および酸化処理後大気雰囲気中で湿式微粉碎処理した粉末I 5kgとを、実施例1と同様の工程で加工し、5種類の試験片を作成した。(それぞれe、f、g、h、iと呼ぶ。)これらの試験片について、実施例1と同様にしてクリープ試験を行ない、表3にまとめた。

【0013】

【表3】

試験片	試料 No.	クリープ荷重に対する耐久時間		
		2.00kgf/mm <sup>2</sup>	1.48kgf/mm <sup>2</sup>	0.98kgf/mm <sup>2</sup>
e 実施例	1	—	103 時間	—
	2	—	96 "	—
	3	—	112 "	—
	4	—	108 "	—
	5	—	89 "	—
	6	—	112 "	—
	7	—	76 "	—
f 実施例	1	—	165 "	—
	2	—	184 "	—
	3	—	156 "	—
	4	—	176 "	—
	5	—	191 "	—
	6	—	165 "	—
	7	—	178 "	—
g 実施例	1	—	188 "	—
	2	—	190 "	—
	3	—	204 "	—
	4	—	166 "	—
	5	—	172 "	—
	6	—	188 "	—
	7	—	164 "	—
h 比較例	1	—	11 "	60時間
	2	—	10 "	58 "
	3	—	9 "	66 "
	4	—	8 "	48 "
	5	—	11 "	54 "
	6	—	8 "	72 "
	7	—	9 "	60 "
	8	—	10 "	—
i 比較例	1	—	6 "	—
	2	—	46 "	—
	3	—	63 "	—
	4	—	8 "	—
	5	—	78 "	—
	6	—	6 "	—
	7	—	88 "	—
	8	—	7 "	—

## 【0014】

【従来例】次に従来の強化白金材料の製造方法を、特公昭52-12125号公報を参照して再現した従来例を説明する。比較の為、一部本願発明にかかわる強化白金の製造方法による実施例もあわせて示した。白金-ジルコニウム 0.3%合金よりなる粒径10~200 $\mu$ mの球状粉末を5kgおよびジルコニア製ボールミル用ポット（口径270mm、内容積2 l）を4個用意し、夫々のポットをNo. 1~No. 4とした。先ず夫々のポットに前記球状粉末を1kgずつ入れた上、球径10mmのジルコニア製ボールを5kgずつ入れ、No. 1のポットは大気中、No. 2のポットは真空中、No. 3のポットはアルゴン雰囲気として、No. 4はアルゴン雰囲気へブタン（有機溶剤）を20cc添加した。次にこれらのポットを200時間転造ボールミルにかけ、前記粉末を微粉碎した。No. 4は本願発明による微粉碎工程に相当する。これら微粉碎された粉末の形状は、No. 1のポット内のものは厚さ3~6 $\mu$ mの薄片状、No. 2のポット内のものは1~8mmの巨大な等軸状粒子、No. 3のポット内のものは0.3~3mmの等軸状粒子、No. 4のポット内のものは厚さ2~5 $\mu$ mの

細かい鱗片状の粉末であった。次にこれらの微粉末と転造ボールミルにかけなかった球状粉末1kg（No. 5とする）を、夫々蓋のないアルミ製トレイに入れ、大気中、700℃、100時間熱処理して内部酸化した。次にこれらの粉末を鋼ダイス中12.4kgf/mm<sup>2</sup>の圧力で圧搾固化し、30mm×40mm×48mmの固化物（No. 1~No. 5）を作り、これらを3×10<sup>-5</sup>Torrの真空中で5時間、1400℃で焼結した。次にこれら5個の固化物を鋼ダイス中で再圧搾し且つ再焼結し、さらにこれらの固化物を1250℃で高温鍛造した。No. 2、No. 3は、鍛造中に膨れによる割れが発生した為、以後加工を止めた。No. 1、No. 4、No. 5の3個のインゴットは、1400℃、30分の焼鈍を行った後、冷間圧延し、1mm厚の板を作り、それぞれ試験片j（従来例）、k（実施例）、l（従来例）と呼ぶ。こうして作った3種の板からクリープ試験片（JIS B13B引張試験片）を採取し、この試験片について大気中、1400℃で一定荷重、応力破壊（クリープ）試験を行った処、表4に示すような結果を得た。

【0015】

20 【表4】

試験片	試料 No.	クリープ荷重に対する耐久時間		
		2.00kgf/mm <sup>2</sup>	1.48kgf/mm <sup>2</sup>	0.98kgf/mm <sup>2</sup>
j 従来例	1	—	36 時間	—
	2	—	53 "	—
	3	—	4 "	—
	4	—	82 "	—
	5	—	45 "	—
	6	—	84 "	—
	7	—	6 "	—
k 実施例	1	—	168 "	—
	2	—	204 "	—
	3	—	186 "	—
	4	—	192 "	—
	5	—	176 "	—
	6	—	211 "	—
l 従来例	1	—	10 "	61時間
	2	—	9 "	58 "
	3	—	10 "	71 "
	4	—	9 "	49 "
	5	—	8 "	55 "
	6	—	8 "	48 "
	7	—	11 "	—
	8	—	6 "	—

【0016】以上の実施例、従来例の表1、表2、表3、表4の結果で明らかなように実施例の強化白金材料の製造方法によって得た強化白金材料は、大気中、1400℃のクリープ試験に於いて、1.48kgf/mm<sup>2</sup>の荷重に対し、常に100時間以上の安定したクリープ強度を有するが、比較例及び従来例の強化白金材料の製造方法によって得た強化白金材料は大気中、1400℃のクリープ試験に於いて、バラツキが大きく100時間に満たないクリープ強度のものが多く見られ、中には数時間程度のものもあった。特に表3の試験片iの試料No. 1、4、6、8の試験片に膨れが見られた。同様に表4の試験片jの試料No. 3、7の試験片にも膨れが見られた。これらのこと

9

は大気中で乾式粉碎した際、エアーを巻き込み、クリープ試験時の熱膨脹により膨れが発生したりすることによるものと考えられる。従って、従来の強化白金材料の製造方法は、クリープ強度の向上に効果はあるものの、エアーの巻き込みによる膨れの発生があつて、安定したクリープ強度が得られないことが判る。なお、試験片kは湿式微粉碎処理を行なった結果、クリープ試験の強度は良好であるが、酸化処理を湿式微粉碎処理の後で行なっている為、酸化処理に700℃、100時間という長時間を要した。

【0017】

【発明の効果】以上の説明で判るように本発明の強化白金材料の製造方法は、大気を遮断して湿式微粉碎処理をしているので、バラツキのない安定したクリープ強度が

10

得られるものである。特にアトマイズド粉末を作った後、これを1000～1400℃で1～24時間酸化処理した場合、その後微粉碎した後で従来のように700℃、100時間の内部酸化は不要であり、またプレス固化後の真空焼結(1400℃、5時間)も不要で、圧縮成形後の熱処理は1250℃、1時間で十分で、著しく製造時間が短縮された。また、本発明の強化白金材料の製造方法は、微粉碎工程に於いて、粉碎を不活性ガス中の粉碎機で有機溶剤を用いて湿式微粉碎処理し、さらにその後この微粉末を乾燥処理し、有機溶剤を蒸発させるので、空気やガスが粉末に巻き込まれることがなく、その後の圧縮成形、熱処理、熱間鍛造、焼鈍、冷間圧延の工程に於いて材料に膨れが生じることがない。従って、安定したクリープ強度の強化白金材料が得られる。

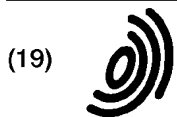
**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(11)Publication number : **08-134511**(43)Date of publication of application : **28.05.1996**

(51)Int.Cl.

**B22F 9/04****B22F 1/00****B22F 3/10****C22C 5/04**(21)Application number : **06-303050**(71)Applicant : **TANAKA KIKINZOKU KOGYO KK**(22)Date of filing : **11.11.1994**(72)Inventor : **YAMAZAKI HARUKI  
HAMADA TOKIO  
IKEMATSU RYOJI****(54) PRODUCTION OF STRENGTHENED PLATINUM MATERIAL**

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To produce a strengthened platinum material having stable creep strength in a shortened production time without causing swelling.**CONSTITUTION:** An alloy obtd. by adding 0.05-1% at least one kind of element selected from among group IVa elements and lanthanoids to platinum is melted and solidified with a flame gun or an arc spray gun or by laser beam machining or wire explosion to form atomized powder. This atomized powder is subjected to oxidation treatment and wet-pulverized using an org. solvent by means of a pulverizer in an inert gaseous atmosphere. The resultant fine powder is dried, compacted, heat-treated, hot-forged, annealed and cold-rolled to produce the objective strengthened platinum material of the required shape.



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11) **EP 0 870 844 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**14.10.1998 Patentblatt 1998/42**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C22C 5/04**, C22F 1/14,  
C03B 37/095

(21) Anmeldenummer: **98104993.5**

(22) Anmeldetag: **19.03.1998**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorität: **08.04.1997 DE 19714365**

(71) Anmelder: **W.C. Heraeus GmbH  
D-63450 Hanau (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Fischer, Bernd, Prof. Dr. Ing. habil.  
07749 Jena (DE)**  
• **Goy, Karl-Heinz  
63571 Gelnhausen (DE)**  
• **Kock, Wulf, Dr.  
63755 Alzenau (DE)**

- **Lupton, David Francis, Dr.  
63571 Gelnhausen (DE)**
- **Manhardt, Harald  
63486 Bruchköbel (DE)**
- **Merker, Jürgen, Dr.  
63456 Hanau (DE)**
- **Schölz, Friedhold  
63517 Rodenbach (DE)**
- **Zurowski, Berthold  
63486 Bruchköbel (DE)**

(74) Vertreter: **Kühn, Hans-Christian  
Heraeus Holding GmbH,  
Stabsstelle Schutzrechte,  
Heraeusstrasse 12-14  
63450 Hanau (DE)**

(54) **Dispersionsverfestigter Platin-Werkstoff, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung**

(57) Durch Oxide von Cer oder von mindestens zwei der Elemente Yttrium, Zirkonium und Cer dispersionsverfestigte Platin-Werkstoffe zeichnen sich durch ihre gute Zeitstandfestigkeit aus. Die Platin-Werkstoffe lassen sich durch Oxidation schmelzmetallurgisch gewonnener Platin-Legierungen in Form von Halbzeugen oder Fertigprodukten herstellen und sind für Anwendungsgebiete, die die Beständigkeit bei hohen Temperaturen erfordern, zum Beispiel in der Glasindustrie, geeignet.

**EP 0 870 844 A1**



## Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen durch feinverteilte, kleine Teilchen aus Unedelmetalloxid dispersionsverfestigten Platin-Werkstoff, ein Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung.

Die Erfindung betrifft besonders einen Platin-Werkstoff aus dispersionsverfestigtem Platin oder dispersionsverfestigten Platin-Rhodium-, Platin-Iridium- und Platin-Gold-Legierungen in Form von Halbzeugen oder Fertigprodukten.

Es ist bekannt, daß Platinmetalle eine höhere Warmfestigkeit besitzen, wenn sie in gleichmäßiger Verteilung eine geringe Menge darin nicht löslicher, kleiner Teilchen enthalten. Die Teilchen bestehen üblicherweise aus Zirkoniumdioxid oder Yttriumoxid. Platinmetalle dieser Art werden als dispersionsverfestigt oder dispersionsgehärtet bezeichnet. Dispersionsverfestigte Platin-Werkstoffe zeichnen sich durch ihre Widerstandsfähigkeit gegen Korrosion und Oxidation bei hoher Temperatur aus und werden u. a. wegen ihrer Beständigkeit gegenüber Glasschmelzen in der Glasindustrie eingesetzt, wie zum Beispiel DE 44 40 704 C2 zeigt. Ihre Herstellung kann nach unterschiedlichen Verfahren erfolgen (E. Drost, H. Göltzer, M. Poniatowski, S. Zeuner: Platin-Werkstoffe für Hochtemperatur-Einsatz, Metall 50 (1996), 492 - 498).

Eine weitere Möglichkeit, die Warmfestigkeit von Platin und Platinmetallen zu erhöhen, besteht in dem Zulegieren von Rhodium oder anderen geeigneten Metallen. So sind beispielsweise aus DE 1 533 267 C1 auf dem Schmelzweg hergestellte Platinmetall-Legierungen, die 0,005 - 0,2 %, vorzugsweise 0,01 - 0,1 %, eines oder mehrerer Seltenerdmetalle enthalten, bekannt. Die Platinmetall-Legierungen werden als Werkstoffe für die Herstellung von Spindnüssen, Katalysatorkörpern, Geräten für die chemische Industrie und für ähnliche Anwendungsgebiete, bei denen bei hohen Temperaturen von 500 °C und mehr ein Kornwachstum der Legierungen vermieden werden muß, eingesetzt. Als Beispiele werden Platin-Rhodium mit 0,005 % Cer, Platin-Gold mit 0,02 % Lanthan, Palladium mit 0,01 % Yttrium und Palladium-Silber mit 0,005 % Gadolinium genannt.

DE 1 783 074 A1 betrifft durch innere Oxidation dispersionsgehärtete Werkstoffe auf der Basis von Platinmetallen oder Gold. Die Werkstoffe werden aus Legierungen dieser Metalle mit solchen Elementen, deren Oxide hohe Bildungswärmen aufweisen, durch eine zweistufige Wärmebehandlung - eine Auslagerungsbehandlung bei 300 - 800 °C und eine Oxidationsbehandlung bei 800 - 1400 °C - hergestellt. Die Legierungen können in Form von zum Beispiel Draht oder Blech oder - zur Verkürzung der Oxidationszeit - in Form von durch mechanische Zerkleinerung kompakter Legierungskörper gewonnenen Pulvern (Korngröße zwischen etwa 50 und 500 Mikrometer) eingesetzt werden. Geeignet sind zum Beispiel Platin-Zirkonium-, Platin-Rhodium-Zirkonium- und Platin-Palladium-Zirkonium-Legierungen. Es werden sehr feinkörnige Zirkoniumdioxid-Ausscheidungen erhalten; die Durchmesser der Oxid-Partikel liegen im Bereich von < 1 Mikrometer bis < 0,1 Mikrometer. Neben Zirkonium eignen sich auch andere Elemente, deren Oxide hohe Bildungswärmen aufweisen, z. B. Aluminium, Beryllium, Titan, Hafnium, Tantal und Thorium. Ihr Gehalt liegt zwischen 0,1 und 5 %.

Aus US 4 014 692 A und US 4 123 263 A ist ein auf dem Schmelzweg hergestellter und besonders für Glasfaser-spindnüssen geeigneter kriechbeständiger Platin-Werkstoff aus 10 - 40 Gewichts-% Rhodium, 0,001 - 0,5 Gewichts-% Bor, 0,015 - 1,25 Gewichts-% Zirkonium, Rest Platin bekannt. Das Zirkonium kann dabei ganz oder teilweise durch Hafnium, Magnesium, Yttrium, Lanthan, Titan, Niob und Tantal ersetzt werden; bevorzugt wird jedoch der Zirkonium enthaltende Platin-Werkstoff.

GB 2 085 028 A betrifft eine kornstabilisierte ("grain stabilised") Legierung aus Platinmetall (Platin, Rhodium, Palladium, Ruthenium, Iridium), Gold und die Kornstabilisierung bewirkendem Mittel, die sich besonders für Geräte und Apparaturen in Kontakt mit Glasschmelzen und zum Aufschluß von Proben für die Röntgenfluoreszenzspektroskopie eignet. Das die Kornstabilisierung bewirkende Mittel ist ein Oxid, Carbide, Nitrid oder Silicid eines Elements mit einer im Vergleich zum Platinmetall und Gold höheren Reaktivität. Beispiele solcher Elemente sind Scandium, Yttrium, Thorium, Zirkonium, Hafnium, Titan, Aluminium und die Lanthaniden; bevorzugt werden Zirkonium und Thorium. Der Gehalt an Gold in der Legierung beträgt vorzugsweise 3 - 8 Gewichts-%, der an kornstabilisierendem Mittel nicht mehr als 0,5 Gewichts-%. Als besonders vorteilhaft wird die Herstellung der Legierung durch Versprühen der aus Platinmetall, Gold und reaktivem Element bestehenden Schmelze in einer beispielsweise die Oxidbildung ermöglichenden Atmosphäre beschrieben. In einer solchen Legierung liegt das kornstabilisierende Oxid in einer Menge vor, die einer 75 - 80 %igen Umsetzung des Elements zum Oxid entspricht. Die Menge an nichtumgesetztem Element sollte wegen der nachteiligen Wirkung auf das Kornwachstum nicht mehr als 0,025 Gewichts-% betragen.

In DD 157 709 werden Platinmetall-Legierungen aus 0,01 - 0,5 % Yttrium, 0,001 - 0,5 % Bor, 0,001 - 0,5 % Calcium, Rest ein oder mehrere Platinmetalle und gegebenenfalls Gold und Nickel beschrieben. Die Legierungen können auf dem Schmelzweg hergestellt und sowohl im nichtoxidierten als auch im inneroxidierten Zustand eingesetzt werden. Sie zeigen auch bei langer mechanischer, thermischer, chemischer und korrodierender Beanspruchung nahezu die ursprünglichen Korngrößen; Kriechbeständigkeit und Zeitstandfestigkeit sind sehr gut.

In Neue Hütte 35 (1990), 391 - 393, wird über Untersuchungen der Eigenschaften von Platin-Legierungen mit Yttrium und Bor und in Platinum Metals Rev. (1995), 39, 167 - 170, über Mikrostruktur und Eigenschaften von mit Yttrium und Zirkonium dispersionsgehärteten Platin-Legierungen berichtet.

Aus DE 195 31 242 C1 ist ein warmfester Platin-Werkstoff aus Platin und 0,1 - 0,35 Gewichts-% Zirkonium und/oder Zirkoniumoxid und 0,002 - 0,02 Gewichts-% Bor und/oder Boroxid bekannt. Der Platin-Werkstoff wird vorzugsweise durch Schmelzen von Zirkonium und Bor enthaltenden Platin-Zirkonium-Bor-Legierungen, Vergießen zu Barren, Kaltwalzen zu Blechen und halbstündiges Glühen bei 1000 °C in Argon oder Luft hergestellt. Die oxidative Glühung, bei der thermisch stabile Oxide entstehen, führt zu einer Erhöhung der Zeitstandfestigkeit und zu einer Verringerung der Duktilität bei Raumtemperatur. Der auf schmelzmetallurgischem Wege hergestellte Platin-Werkstoff ist eine wirtschaftliche Alternative zu dem pulvermetallurgisch hergestellten Zirkoniumdioxid-verfestigten Platin-Werkstoff (FKS-Platin), der aber eine wesentlich höhere Zeitstandfestigkeit aufweist.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen durch feinverteilte, kleine Teilchen aus Unedelmetalloxid dispersionsverfestigten Platin-Werkstoff zu finden, der eine möglichst geringe Menge an nichtoxidiertem Unedelmetall enthält, eine hohe Zeitstandfestigkeit auch bei Temperaturen oberhalb von 1200° C besitzt und ein sehr gutes Umformverhalten aufweist. Der Platin-Werkstoff soll besonders ein Werkstoff aus dispersionsverfestigtem Platin oder dispersionsverfestigten Platin-Rhodium-, Platin-Iridium- und Platin-Gold-Legierungen sein. Außerdem soll ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Platin-Werkstoffs, das das Erschmelzen und Vergießen einer Platin-Unedelmetall-Legierung einschließt, angegeben werden. Der Platin-Werkstoff soll unter anderem für den Einsatz in der Glasindustrie geeignet sein.

Der die Lösung der Aufgabe darstellende Platin-Werkstoff ist erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, daß das Unedelmetall Cer oder ein Gemisch aus mindestens zwei der Elemente Yttrium, Zirkonium und Cer ist und mindestens 75 Gewichts-% des Unedelmetalls als Oxid vorliegen.

Besonders bewährt hat sich der erfindungsgemäße Platin-Werkstoff, wenn mindestens 90 Gewichts-% des Unedelmetalls als Oxid vorliegen.

Der Unedelmetall-Gehalt des Platin-Werkstoffs beträgt vorteilhafterweise 0,005 - 1 Gewichts-%.

In den Ausführungsformen des Platin-Werkstoffs gemäß Anspruch 1 kann das Unedelmetall aus (a) Cer oder, wenn es aus einem Gemisch aus mindestens zwei der Elemente Yttrium, Zirkonium und Cer gebildet wird, aus den Kombinationen (b) Yttrium und Zirkonium, (c) Yttrium und Cer, (d) Zirkonium und Cer oder (e) Yttrium, Zirkonium und Cer bestehen.

Bewährt hat sich der erfindungsgemäße Platin-Werkstoff, wenn die Mengen an Unedelmetall für die Ausführungsformen

- (a) 0,005 - 0,3 Gewichts-%, besonders 0,01 - 0,2 Gewichts-%,
- (b) 0,005 - 1 Gewichts-%, besonders 0,05 - 0,5 Gewichts-%,
- (c) 0,005 - 0,5 Gewichts-%, besonders 0,01 - 0,3 Gewichts-%,
- (d) 0,005 - 0,5 Gewichts-%, besonders 0,01 - 0,3 Gewichts-% und
- (e) 0,005 - 0,5 Gewichts-%, besonders 0,01 - 0,3 Gewichts-% betragen.

Die Gemische der Oxide bestehen bei den Ausführungsformen

- (b) aus 2 - 70, vorzugsweise 5 - 20 Gewichts-% Yttriumoxid und 30 - 98, vorzugsweise 80 - 95 Gewichts-% Zirkoniumoxid,
- (c) aus 2 - 70, vorzugsweise 5 - 20 Gewichts-% Yttriumoxid und 30 - 98, vorzugsweise 80 - 95 Gewichts-% Ceroxid,
- (d) aus 30 - 98, vorzugsweise 80 - 95 Gewichts-% Zirkoniumoxid und 2 - 70, vorzugsweise 5 - 20 Gewichts-% Ceroxid und
- (e) aus 2 - 70, vorzugsweise 2 - 20 Gewichts-% Yttriumoxid, 30 - 96, vorzugsweise 70 - 95 Gewichts-% Zirkoniumoxid und 2 - 70, vorzugsweise 2 - 50 Gewichts-% Ceroxid.

Die Lösung der Aufgabe besteht weiterhin in einem Verfahren zur Herstellung von durch feinverteilte, kleine Teilchen aus Unedelmetalloxid dispersionsverfestigtem Platin-Werkstoff unter Erschmelzen und Vergießen einer Platin-Unedelmetall-Legierung und Wärmebehandlung in einem oxidierenden Medium, das erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet ist, daß eine als Unedelmetall Cer oder ein Gemisch aus mindestens zwei der Elemente Yttrium, Zirkonium und Cer enthaltende Platin-Unedelmetall-Legierung erschmolzen und vergossen wird und die Wärmebehandlung in dem oxidierenden Medium bei 600 - 1400 °C und so lange erfolgt, bis mindestens 75 Gewichts-% des Unedelmetalls oxidiert sind.

Besonders bewährt hat sich das Verfahren, wenn die Wärmebehandlung so lange erfolgt, bis mindestens 90 Gewichts-% des Unedelmetalls oxidiert sind.

Das für das erfindungsgemäße Verfahren erforderliche oxidierende Medium bedeutet im Sinne der Erfindung ein Medium, das in dem Temperatur-Bereich von 600 - 1400 °C eine Oxidation des Unedelmetalls, nicht jedoch der Edelmetalle, bewirkt. Bevorzugt ist eine Atmosphäre aus Luft, Sauerstoff, Wasserdampf oder einem Gemisch aus Wasserdampf und Wasserstoff, Edelgas, besonders Helium oder Argon, oder Stickstoff.

Die für die Oxidation von mindestens 75 Gewichts-%, besonders von mindestens 90-Gewichts-%, des Unedelmetalls erforderliche Dauer der Wärmebehandlung ergibt sich aus Vorversuchen, in denen die im Verlauf der Wärmebehandlung von der Platin-Unedelmetall-Legierung aufgenommene Menge an Sauerstoff in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt wird. Die Bestimmung des Sauerstoffs beruht auf der quantitativen IR-spektroskopischen Analyse von durch Reaktion schmelzflüssiger Proben des Platin-Werkstoffs mit Kohlenstoff (zu Kohlenmonoxid) und anschließende Oxidation gebildetem Kohlendioxid und wird in Beispiel 15 näher beschrieben.

Erfindungsgemäß werden Platin-Unedelmetall-Legierungen mit einem Unedelmetall-Gehalt von vorteilhafterweise 0,005 - 1 Gewichts-% erschmolzen und vergossen. Die Legierungen enthalten als Edelmetall entweder nur Platin oder neben Platin noch 0,5 - 25 Gewichts-% Rhodium, 0,3 - 50 Gewichts-% Iridium oder 0,5 - 8 Gewichts-% Gold.

Als Unedelmetall haben sich Cer in einer Menge von 0,005 - 0,3 Gewichts-%, besonders 0,01 - 0,2 Gewichts-%, Yttrium und Zirkonium in einer Menge von 0,005 - 1 Gewichts-%, besonders 0,05 - 0,5 Gewichts-%, Yttrium und Cer in einer Menge von 0,005 - 0,5 Gewichts-%, besonders 0,01 - 0,3 Gewichts-%, Zirkonium und Cer in einer Menge von 0,005 - 0,5 Gewichts-%, besonders 0,01 - 0,3 Gewichts-% und Yttrium, Zirkonium und Cer in einer Menge von 0,005 - 0,5 Gewichts-%, besonders 0,01 - 0,3 Gewichts-%, bewährt.

Der erfindungsgemäße Platin-Werkstoff zeichnet sich durch seine Beständigkeit und die Feinkörnigkeit seines Gefüges auch bei hohen Temperaturen aus.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung des Platin-Werkstoffs ist die Einfachheit und Wirtschaftlichkeit besonders hervorzuheben; denn überraschenderweise führt die erfindungsgemäße Unedelmetall-Auswahl zu einer relativ schnellen und weitgehenden Oxidation des Unedelmetalls während der Wärmebehandlung der in kompakter Form vorliegenden Platin-Unedelmetall-Legierung.

Weitere Vorteile sind das sehr gute Umformverhalten und die Schweißbarkeit sowohl der erschmolzenen und vergossenen Platin-Unedelmetall-Legierungen als auch des dispersionsverfestigten Platin-Werkstoffs. So kann das erfindungsgemäße Verfahren vor und nach der Wärmebehandlung Schritte des Kaltverformens, Warmverformens und Schweißens einschließen und der Platin-Werkstoff in Form von Halbzeugen oder Fertigprodukten erhalten werden.

Der erfindungsgemäße Platin-Werkstoff eignet sich für alle Anwendungsgebiete, die eine Beständigkeit bei hohen Temperaturen erfordern. Besonders bewährt hat sich seine Verwendung für in der Glasindustrie und im Laboratorium einzusetzende Geräte, zur Herstellung von Beschichtungen und als Schweißzusatzwerkstoff.

Zur näheren Erläuterung der Erfindung werden in den folgenden Beispielen Ausführungsformen des erfindungsgemäßen dispersionsverfestigten Platin-Werkstoffs und ihre Herstellung nach dem Verfahren gemäß der Erfindung (Beispiele 1 bis 10) und - zum Vergleich - die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens auf Platin-Legierungen, die die bekannten dispersionsverfestigenden Zusätze Yttrium (Beispiel 11), Zirkonium (Beispiel 12), Yttrium und Bor (Beispiel 13) und Zirkonium und Bor (Beispiel 14) enthalten, beschrieben. Das in den Beispielen eingesetzte Platin besitzt eine Reinheit von 99,95 %.

In Beispiel 15 wird die Bestimmung des Sauerstoff-Gehaltes der in den Beispielen 1 - 14 angegebenen Platin-Werkstoffe und von Platin und Platin/Rhodium 10 beschrieben.

Beispiel 16 betrifft die Bestimmung der Zeitstandfestigkeit des in den Beispielen 1 - 10 beschriebenen erfindungsgemäßen Platin-Werkstoffs und von zwei handelsüblichen dispersionsverfestigten Platin-Werkstoffen und von Platin/Rhodium 10 und Platin/Gold 5.

#### Beispiel 1

Aus 4675 g Platin, 250 g einer Vorlegierung aus 97 Gewichts-% Platin und 3 Gewichts-% Zirkonium und 75 g einer Vorlegierung aus 99 Gewichts-% Platin und 1 Gewichts-% Yttrium wird in einem Vakuuminduktionsschmelzofen unter Verwendung eines Zirkoniumdioxid-Tiegels eine Platin-Legierung mit 0,15 Gewichts-% Zirkonium und 0,015 Gewichts-% Yttrium erschmolzen. Die Platin-Legierung wird unter Argon (300 mbar) zu Barren vergossen, aus denen durch Kaltwalzen Bleche mit einer Dicke von 2,4 Millimeter hergestellt werden. Die Bleche werden dann 200 Stunden lang einer Wärmebehandlung bei 1000 °C ausgesetzt.

#### Beispiel 2

Aus 4730 g Platin, 200 g einer Vorlegierung aus 97 Gewichts-% Platin und 3 Gewichts-% Zirkonium und 70 g einer Vorlegierung aus 99 Gewichts-% Platin und 1 Gewichts-% Yttrium wird in einem Vakuuminduktionsschmelzofen unter Verwendung eines Zirkoniumdioxid-Tiegels eine Platin-Legierung mit 0,12 Gewichts-% Zirkonium und 0,014 Gewichts-% Yttrium erschmolzen. Die Platin-Legierung wird unter Argon (300 mbar) zu Barren vergossen, aus denen durch Kaltwalzen Bleche mit einer Dicke von 2,4 Millimeter hergestellt werden. Die Bleche werden dann 200 Stunden lang einer Wärmebehandlung bei 1000 °C ausgesetzt.

Beispiel 3

Aus 4683 g Platin, 167 g einer Vorlegierung aus 97 Gewichts-% Platin und 3 Gewichts-% Zirkonium und 150 g einer Vorlegierung aus 99 Gewichts-% Platin und 1 Gewichts-% Yttrium wird in einem Vakuuminduktionsschmelzofen unter Verwendung eines Zirkoniumdioxid-Tiegels eine Platin-Legierung mit 0,1 Gewichts-% Zirkonium und 0,03 Gewichts-% Yttrium erschmolzen. Die Platin-Legierung wird unter Argon (300 mbar) zu Barren vergossen, aus denen durch Kaltwalzen Bleche mit einer Dicke von 2 Millimeter hergestellt werden. Die Bleche werden dann 200 Stunden lang einer Wärmebehandlung bei 1000 °C ausgesetzt.

Beispiel 4

Aus 4825 g Platin und 175 g einer Vorlegierung aus 94 Gewichts-% Platin und 6 Gewichts-% Cer wird in einem Vakuuminduktionsschmelzofen unter Verwendung eines Zirkoniumdioxid-Tiegels eine Platin-Legierung mit 0,21 Gewichts-% Cer erschmolzen. Die Platin-Legierung wird unter Argon (300 mbar) zu Barren vergossen, aus denen durch Kaltwalzen Bleche mit einer Dicke von 2 Millimeter hergestellt werden. Die Bleche werden dann 200 Stunden lang einer Wärmebehandlung bei 1000 °C ausgesetzt.

Beispiel 5

Aus 4396,6 g Platin, 416,7 g einer Vorlegierung aus 97 Gewichts-% Platin und 3 Gewichts-% Zirkonium, 170 g einer Vorlegierung aus 99 Gewichts-% Platin und 1 Gewichts-% Yttrium und 16,7 g einer Vorlegierung aus 94 Gewichts-% Platin und 6 Gewichts-% Cer wird in einem Vakuuminduktionsofen unter Verwendung eines Zirkoniumdioxid-Tiegels eine Platin-Legierung mit 0,25 Gewichts-% Zirkonium, 0,034 Gewichts-% Yttrium und 0,02 Gewichts-% Cer erschmolzen. Die Platin-Legierung wird unter Argon (300 mbar) zu Barren vergossen, aus denen durch Kaltwalzen Bleche mit einer Dicke von 2 Millimeter hergestellt werden. Die Bleche werden dann 200 Stunden lang einer Wärmebehandlung bei 1000 °C ausgesetzt.

Beispiel 6

Aus 4645 g Platin, 230 g einer Vorlegierung aus 94 Gewichts-% Platin und 6 Gewichts-% Cer und 125 g einer Vorlegierung aus 99 Gewichts-% Platin und 1 Gewichts-% Yttrium wird in einem Vakuuminduktionsschmelzofen unter Verwendung eines Zirkoniumdioxid-Tiegels eine Platin-Legierung mit 0,275 Gewichts-% Cer und 0,025 Gewichts-% Yttrium erschmolzen. Die Platin-Legierung wird unter Argon (300 mbar) zu Barren vergossen, aus denen durch Kaltwalzen Bleche mit einer Dicke von 2 Millimeter hergestellt werden. Die Bleche werden dann 200 Stunden lang einer Wärmebehandlung bei 1000 °C ausgesetzt.

Beispiel 7

Aus 4688,3 g einer Legierung aus 90 Gewichts-% Platin und 10 Gewichts-% Rhodium, 156,7 g einer Vorlegierung aus 87 Gewichts-% Platin, 10 Gewichts-% Rhodium und 3 Gewichts-% Zirkonium und 155 g einer Vorlegierung aus 89 Gewichts-% Platin, 10 Gewichts-% Rhodium und 1 Gewichts-% Yttrium wird in einem Vakuuminduktionsschmelzofen unter Verwendung eines Zirkoniumdioxid-Tiegels eine Platin-Rhodium-Legierung mit 0,094 Gewichts-% Zirkonium und 0,031 Gewichts-% Yttrium erschmolzen. Die Platin-Rhodium-Legierung wird unter Argon (300 mbar) zu Barren vergossen, aus denen durch Kaltwalzen Bleche mit einer Dicke von 2 Millimeter hergestellt werden. Die Bleche werden dann 300 Stunden lang einer Wärmebehandlung bei 1000 °C an Luft ausgesetzt.

Beispiel 8

Aus 4743,3 g einer Legierung aus 95 Gewichts-% Platin und 5 Gewichts-% Gold, 56,7 g einer Vorlegierung aus 92 Gewichts-% Platin, 5 Gewichts-% Gold und 3 Gewichts-% Zirkonium und 200 g einer Vorlegierung aus 94 Gewichts-% Platin, 5 Gewichts-% Gold und 1 Gewichts-% Yttrium wird in einem Vakuuminduktionsschmelzofen unter Verwendung eines Zirkoniumdioxid-Tiegels eine Platin-Gold-Legierung mit 0,034 Gewichts-% Zirkonium und 0,04 Gewichts-% Yttrium erschmolzen. Die Platin-Gold-Legierung wird unter Argon (300 mbar) zu Barren vergossen, aus denen durch Kaltwalzen Bleche mit einer Dicke von 2,4 Millimeter hergestellt werden. Die Bleche werden dann 400 Stunden lang einer Wärmebehandlung bei 1000 °C an Luft ausgesetzt.

Beispiel 9

Aus 4682,5 g einer Legierung aus 95 Gewichts-% Platin und 5 Gewichts-% Gold, 259 g einer Vorlegierung aus 92 Gewichts-% Platin, 5 Gewichts-% Gold und 3 Gewichts-% Zirkonium und 67,5 g einer Vorlegierung aus 94 Gewichts-% Platin, 5 Gewichts-% Gold und 1 Gewichts-% Yttrium wird in einem Vakuuminduktionsschmelzofen unter Verwendung eines Zirkoniumdioxid-Tiegels eine Platin-Gold-Legierung mit 0,15 Gewichts-% Zirkonium und 0,0135 Gewichts-% Yttrium erschmolzen. Die Platin-Gold-Legierung wird unter Argon (300 mbar) zu Barren vergossen, aus denen durch Kaltwalzen Bleche mit einer Dicke von 2 Millimeter hergestellt werden. Die Bleche werden dann 300 Stunden lang einer Wärmebehandlung bei 1000 °C an Luft ausgesetzt.

Beispiel 10

Aus 4833,3 g einer Legierung aus 95 Gewichts-% Platin und 5 Gewichts-% Gold und 166,7 g einer Vorlegierung aus 89 Gewichts-% Platin, 5 Gewichts-% Gold und 6 Gewichts-% Cer wird in einem Vakuuminduktionsschmelzofen unter Verwendung eines Zirkoniumdioxid-Tiegels eine Platin-Gold-Legierung mit 0,2 Gewichts-% Cer erschmolzen. Die Platin-Gold-Legierung wird unter Argon (300 mbar) zu Barren vergossen, aus denen durch Kaltwalzen Bleche mit einer Dicke von 2 Millimeter hergestellt werden. Die Bleche werden dann 300 Stunden lang einer Wärmebehandlung bei 1000 °C an Luft ausgesetzt.

Beispiel 11 (Vergleich)

Aus 4762 g Platin, 200 g einer Vorlegierung aus 97 Gewichts-% Platin und 3 Gewichts-% Zirkonium und 37,5 g einer Vorlegierung aus 99 Gewichts-% Platin und 1 Gewichts-% Bor wird in einem Vakuuminduktionsschmelzofen unter Verwendung eines Zirkoniumdioxid-Tiegels eine Platin-Legierung mit 0,12 Gewichts-% Zirkonium und 0,0075 Gewichts-% Bor erschmolzen. Die Platin-Legierung wird unter Argon (300 mbar) zu Barren vergossen, aus denen durch Kaltwalzen Bleche mit einer Dicke von 2 Millimeter hergestellt werden. Die Bleche werden dann 300 Stunden lang einer Wärmebehandlung bei 1000 °C an Luft ausgesetzt.

Beispiel 12 (Vergleich)

Aus 4685 g Platin und 315 g einer Vorlegierung aus 99 Gewichts-% Platin und 1 Gewichts-% Yttrium wird in einem Vakuuminduktionsschmelzofen unter Verwendung eines Zirkoniumdioxid-Tiegels eine Platin-Legierung mit 0,063 Gewichts-% Yttrium erschmolzen. Die Platin-Legierung wird unter Argon (300 mbar) zu Barren vergossen, aus denen durch Kaltwalzen Bleche mit einer Dicke von 2 Millimeter hergestellt werden. Die Bleche werden dann 300 Stunden lang einer Wärmebehandlung bei 1000 °C an Luft ausgesetzt. Die wärmebehandelte Platin-Yttrium-Legierung besitzt ein feinkörniges Gefüge. Aber bereits nach vierstündigem Glühen bei 1200 °C zeigt sich ein starkes Kornwachstum.

Beispiel 13 (Vergleich)

Aus 200 g Platin, 0,06 g Yttrium und 0,02 g Bor wird im Lichtbogen eine Platin-Legierung mit 0,03 Gewichts-% Yttrium und 0,01 Gewichts-% Bor erschmolzen. Die Platin-Legierung wird unter Argon (300 mbar) zu Barren vergossen, aus denen durch Kaltwalzen Bleche mit einer Dicke von 2 Millimeter hergestellt werden. Die Bleche werden dann 300 Stunden lang einer Wärmebehandlung bei 1000 °C an Luft ausgesetzt. Die wärmebehandelte Platin-Yttrium-Bor-Legierung besitzt ein feinkörniges Gefüge. Aber bereits nach vierstündigem Glühen bei 1200 °C zeigt sich ein starkes Kornwachstum.

Beispiel 14 (Vergleich)

Aus 4877 g Platin und 123 g einer Vorlegierung aus 97 Gewichts-% Platin und 3 Gewichts-% Zirkonium wird in einem Vakuuminduktionsschmelzofen unter Verwendung eines Zirkoniumdioxid-Tiegels eine Platin-Legierung mit 0,074 Gewichts-% Zirkonium erschmolzen. Die Platin-Legierung wird unter Argon (300 mbar) zu Barren vergossen, aus denen durch Kaltwalzen Bleche mit einer Dicke von 2 Millimeter hergestellt werden. Die Bleche werden dann 300 Stunden lang einer Wärmebehandlung bei 1000 °C an Luft ausgesetzt. Das Gefüge der wärmebehandelten Platin-Zirkonium-Legierung ist grobkörnig.

Beispiel 15

## Bestimmung des Sauerstoff-Gehaltes

5 Proben der in den Beispielen 1 - 14 beschriebenen Platin-Werkstoffe und - zum Vergleich - von Platin mit einer Reinheit von 99,95 % und von Platin/Rhodium 10 werden in Granulate mit Einzelgewichten von 25 - 50 mg zerteilt, in einem Ultraschall-Bad zunächst mit Aceton, dann mit Tetrachlorkohlenstoff gereinigt und anschließend mit etwa 60 °C warmer Luft getrocknet. Dann werden jeweils 300 - 500 mg der Proben bei etwa 2400 °C in einen in einem Ofen befindlichen Graphit-Tiegel, der vorher durch Erhitzen auf etwa 2500°C entgast worden war, gegeben. Der in den bei 2400°C

10 schmelzflüssigen Proben vorhandene Sauerstoff reagiert mit dem Graphit-Tiegel unter Bildung von Kohlenmonoxid, das mit Hilfe von Helium als Trägergas aus dem Ofen entfernt und über einen Oxidationskatalysator geleitet wird. Die Konzentration des gebildeten Kohlendioxids wird durch quantitative IR-spektroskopische Analyse gemessen und daraus der Gehalt an Sauerstoff in den Proben bestimmt. In der Tabelle I werden der so bestimmte Sauerstoff-Gehalt als Sauerstoff<sub>gemessen</sub> [Gewichts-%] und außerdem die zur Oxidation von 75 und 100 Gewichts-% Unedelmetall theoretisch erforderlichen Mengen an Sauerstoff als 75 %- und 100 %-Wert von Sauerstoff<sub>errechnet</sub> [Gewichts-%] angegeben.

15 Wie die Tabelle zeigt, übersteigt der Sauerstoff-Gehalt einiger Proben den 100 %-Wert. Ein Grund dafür könnte sein, daß in der Platin-Unedelmetall-Legierung als Verunreinigungen sehr geringe Mengen an oxidbildenden Elementen, wie Aluminium und Silicium, enthalten sind. Eine andere Vermutung ist, daß sich infolge der Wärmebehandlung neben den einfachen Unedelmetalloxiden zusätzlich mehr Sauerstoff bindende (verbrauchende?) Platin-Unedelmetall-Mischoxide, zum Beispiel  $ZrO_2 \cdot PtO$ , bilden.

20

Beispiel 16

## Bestimmung der Zeitstandfestigkeit

25 Die Versuche zur Bestimmung der Zeitstandfestigkeit erfolgen in der in DD 245 576 A3 beschriebenen Anordnung. Mit Hilfe der Anordnung werden Proben (Querschnitt  $0,8 \times 3 \text{ mm}^2$ , Länge 120 mm) aus in den Beispielen beschriebenen Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Platin-Werkstoffs, zwei handelsüblichen Werkstoffen (Pt-DPH von W. C. Heraeus, Deutschland, und Pt-ZGS von Johnson, Matthey Ltd., Großbritannien), Platin, Platin/Rhodium 10 und Platin/Gold 5 an Luft auf definierte Temperaturen im Bereich von 1000 - 1700 °C erwärmt. Während der Erwärmung auf

30 1000 - 1700 °C werden die Proben definierten Zugbelastungen bis zum Bruch der Proben ausgesetzt. Dann werden Zeitstand-Schaubilder angefertigt und daraus durch Interpolation die Zugbelastung ermittelt, die bei einer Temperatur von 1600 °C bzw. 1500 °C (Pt) nach einer Zeit von 10 Stunden zum jeweiligen Bruch der Probe führt. Die so ermittelten Zugbelastungs-Werte werden als Zeitstandfestigkeit  $R_m$  [MPa] in der Tabelle II angegeben.

35

Tabelle I

Beispiel	Zusammensetzung des Platin-Werkstoffs [Gewichts-%]										Sauerstoff <sub>gerechnet</sub> [Gewichts-%]		
	Pt	Rh	Au	B	Y	Zr	Ce	Sauerstoff <sub>gemessen</sub>	75 %-Wert	100 %-Wert			
1	Pt				0,015	0,15		0,0860	0,0425	0,0567			
2	Pt				0,014	0,12		0,0623	0,0344	0,0459			
3	Pt				0,03	0,1		0,0430	0,0325	0,0433			
4	Pt						0,21	0,0430	0,0358	0,0478			
5	Pt				0,034	0,25	0,02	0,1040	0,0761	0,1015			
6	Pt				0,025		0,275	0,0740	0,0520	0,0694			
7	Pt	10			0,031	0,094		0,0490	0,0310	0,0414			
8	Pt		5		0,04	0,034		0,0220	0,0170	0,0227			
9	Pt		5		0,0135	0,15		0,0450	0,0422	0,0562			
10	Pt		5				0,2	0,0400	0,0341	0,0455			
11	Pt			0,0075		0,12		0,0062	0,0442	0,0589			
12	Pt				0,063			0,0029	0,0128	0,0171			
13	Pt			0,01	0,003			0,0011	0,0227	0,0303			
14	Pt					0,074		0,0013	0,0195	0,0260			
Pt	Pt							0,0001					
PtRh	Pt	10						0,0002					

Tabelle II

Beispiel	Zeitstandfestigkeit $R_m$ [MPa] bei 1600 °C/10 h
1	7
2	5,7
3	5
4	2,2
7	9
8	5
Pt	1*
Pt-DPH	5
Pt-ZGS	5
PtRh10	3
PtAu5	2,5

\* 1500 °C/10 h

**Patentansprüche**

1. Durch feinverteilte, kleine Teilchen aus Unedelmetalloxid dispersionsverfestigter Platin-Werkstoff, dadurch gekennzeichnet, daß das Unedelmetall Cer oder ein Gemisch aus mindestens zwei der Elemente Yttrium, Zirkonium und Cer ist und mindestens 75 Gewichts-% des Unedelmetalls als Oxid vorliegen.
2. Platin-Werkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 90 Gewichts-% des Unedelmetalls als Oxid vorliegen.
3. Platin-Werkstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Unedelmetall-Gehalt 0,005 - 1 Gewichts-% beträgt.
4. Platin-Werkstoff nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Unedelmetall aus Cer besteht und der Cer-Gehalt 0,005 - 0,3 Gewichts-% beträgt.
5. Platin-Werkstoff nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Cer-Gehalt 0,01 - 0,2 Gewichts-% beträgt.
6. Platin-Werkstoff nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Unedelmetall aus Yttrium und Zirkonium besteht und der Gehalt an Yttrium und Zirkonium 0,005 - 1 Gewichts-% beträgt.
7. Platin-Werkstoff nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Yttrium und Zirkonium 0,05 - 0,5 Gewichts-% beträgt.
8. Platin-Werkstoff nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Unedelmetall aus Yttrium und Cer besteht und der Gehalt an Yttrium und Cer 0,005 - 0,5 Gewichts-% beträgt.
9. Platin-Werkstoff nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Yttrium und Cer 0,01 - 0,3 Gewichts-% beträgt.
10. Platin-Werkstoff nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Unedelmetall aus Zirkonium und Cer besteht und der Gehalt an Zirkonium und Cer 0,005 - 0,5 Gewichts-% beträgt.
11. Platin-Werkstoff nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Zirkonium und Cer 0,01 - 0,3



Gewichts-% beträgt.

12. Platin-Werkstoff nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Unedelmetall aus Yttrium, Zirkonium und Cer besteht und der Gehalt an Yttrium, Zirkonium und Cer 0,005 - 0,5 Gewichts-% beträgt.
13. Platin-Werkstoff nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Yttrium, Zirkonium und Cer 0,01 - 0,3 Gewichts-% beträgt.
14. Platin-Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß er aus dispersionsverfestigtem Platin, dispersionsverfestigter Platin-Rhodium-Legierung, dispersionsverfestigter Platin-Iridium-Legierung oder dispersionsverfestigter Platin-Gold-Legierung besteht.
15. Platin-Werkstoff nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Rhodium-Gehalt der Platin-Rhodium-Legierung 0,5 - 25 Gewichts-% beträgt.
16. Platin-Werkstoff nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Iridium-Gehalt der Platin-Iridium-Legierung 0,3 - 50 Gewichts-% beträgt.
17. Platin-Werkstoff nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Gold-Gehalt der Platin-Gold-Legierung 0,5 - 8 Gewichts-% beträgt.
18. Verfahren zur Herstellung von durch feinverteilte, kleine Teilchen aus Unedelmetalloxid dispersionsverfestigtem Platin-Werkstoff unter Erschmelzen und Vergießen einer Platin-Unedelmetall-Legierung und Wärmebehandlung der Platin-Unedelmetall-Legierung in einem oxidierenden Medium, dadurch gekennzeichnet, daß eine als Unedelmetall Cer oder ein Gemisch aus mindestens zwei der Elemente Yttrium, Zirkonium und Cer enthaltende Platin-Unedelmetall-Legierung erschmolzen und vergossen wird und die Wärmebehandlung in dem oxidierenden Medium bei 600 - 1400 °C so lange erfolgt, bis mindestens 75 Gewichts-% des Unedelmetalls oxidiert sind.
19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmebehandlung so lange erfolgt, bis mindestens 90 Gewichts-% des Unedelmetalls oxidiert sind.
20. Verfahren nach Anspruch 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, daß als oxidierendes Medium eine Atmosphäre aus Luft, Sauerstoff, Wasserdampf oder einem Gemisch aus Wasserdampf und Wasserstoff, Edelgas oder Stickstoff eingesetzt wird.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß vor und/oder nach der Wärmebehandlung eine Kaltverformung erfolgt.
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß vor und/oder nach der Wärmebehandlung eine Warmverformung erfolgt.
23. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß vor und/oder nach der Wärmebehandlung ein Schweißverfahren angewandt wird.
24. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß eine Platin-Unedelmetall-Legierung mit einem Unedelmetall-Gehalt von 0,005 - 1 Gewichts-% erschmolzen und vergossen wird.
25. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß eine als Unedelmetall Cer in einer Menge von 0,005 - 0,5 Gewichts-% enthaltende Platin-Unedelmetall-Legierung erschmolzen und vergossen wird.
26. Verfahren nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß eine als Unedelmetall Cer in einer Menge von 0,01 - 0,3 Gewichts-% enthaltende Platin-Unedelmetall-Legierung erschmolzen und vergossen wird.
27. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 - 24, dadurch gekennzeichnet, daß eine als Unedelmetall Yttrium und Zirkonium in einer Menge von 0,005 - 1 Gewichts-% enthaltende Platin-Unedelmetall-Legierung erschmolzen und vergossen wird.
28. Verfahren nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß eine als Unedelmetall Yttrium und Zirkonium in einer

Menge von 0,05 - 0,5 Gewichts-% enthaltende Platin-Unedelmetall-Legierung erschmolzen und vergossen wird.

5 29. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 - 24, dadurch gekennzeichnet, daß eine als Unedelmetall Yttrium und Cer in einer Menge von 0,005 - 0,3 Gewichts-% enthaltende Platin-Unedelmetall-Legierung erschmolzen und vergossen wird.

30. Verfahren nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, daß eine als Unedelmetall Yttrium und Cer in einer Menge von 0,01 - 0,2 Gewichts-% enthaltende Platin-Unedelmetall-Legierung erschmolzen und vergossen wird.

10 31. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 - 24, dadurch gekennzeichnet, daß eine als Unedelmetall Zirkonium und Cer in einer Menge von 0,005 - 0,5 Gewichts-% enthaltende Platin-Unedelmetall-Legierung erschmolzen und vergossen wird.

15 32. Verfahren nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß eine als Unedelmetall Zirkonium und Cer in einer Menge von 0,01 - 0,3 Gewichts-% erschmolzen und vergossen wird.

33. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 - 24, dadurch gekennzeichnet, daß eine als Unedelmetall Yttrium, Zirkonium und Cer in einer Menge von 0,005 - 0,5 Gewichts-% enthaltende Platin-Unedelmetall-Legierung erschmolzen und vergossen wird.

20 34. Verfahren nach Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, daß eine als Unedelmetall Yttrium, Zirkonium und Cer in einer Menge von 0,01 - 0,3 Gewichts-% enthaltende Platin-Unedelmetall-Legierung erschmolzen und vergossen wird.

25 35. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 34, dadurch gekennzeichnet, daß eine Rhodium enthaltende Platin-Unedelmetall-Legierung mit einem Rhodium-Gehalt von 0,5 - 25 Gewichts-% erschmolzen und vergossen wird.

30 36. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 34, dadurch gekennzeichnet, daß eine Iridium enthaltende Platin-Unedelmetall-Legierung mit einem Iridium-Gehalt von 0,3 - 50 Gewichts-% erschmolzen und vergossen wird.

37. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 34, dadurch gekennzeichnet, daß eine Gold enthaltende Platin-Unedelmetall-Legierung mit einem Gold-Gehalt von 0,5 - 8 Gewichts-% erschmolzen und vergossen wird.

35 38. Verwendung des dispersionsverfestigten Platin-Werkstoffs nach einem der Ansprüche 1 bis 17 für in der Glasindustrie einzusetzende Geräte.

39. Verwendung des dispersionsverfestigten Platin-Werkstoffs nach einem der Ansprüche 1 bis 17 für im Laboratorium einzusetzende Geräte.

40 40. Verwendung des dispersionsverfestigten Platin-Werkstoffs nach einem der Ansprüche 1 bis 17 zur Herstellung von Beschichtungen.

45 41. Verwendung des dispersionsverfestigten Platin-Werkstoffs nach einem der Ansprüche 1 bis 17 als Schweißzusatzwerkstoff.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 98 10 4993

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	US 4 374 668 A (DESAI JAYDEV D ET AL) 22. Februar 1983 * Spalte 2; Ansprüche 1-4 *	1-41	C22C5/04 C22F1/14 C03B37/095
X	US 4 274 852 A (MCGARRY DENNIS L) 23. Juni 1981 * Spalte 2, Zeile 54 - Spalte 3, Zeile 18; Ansprüche 1-8 *	1-41	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 095, no. 005, 30. Juni 1995 & JP 07 034162 A (NAGAHORI:KK), 3. Februar 1995, * Zusammenfassung *	1-41	
A	EP 0 683 240 A (SCHOTT GLASWERKE ; ZEISS STIFTUNG (DE)) 22. November 1995	1-41	
A	DE 20 02 886 A (DEGUSSA) 29. Juli 1971	1-41	
A, D	GB 1 244 253 A (DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-SCHMIEDEANSTALT) 25. August 1971	1-41	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
A	DD 132 673 A (SCHWARZ KLAUS; FLADE TILO; HOLLE WOLFGANG) 18. Oktober 1978	1-41	C22C C22F C03B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>MÜNCHEN</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>13. Juli 1998</b>	Prüfer <b>Badcock, G</b>
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03/82 (P04C03)

## INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

<b>(51) International Patent Classification<sup>3</sup>:</b> <b>B22F 9/04, 3/16; C22C 1/05, 5/04</b>	<b>A1</b>	<b>(11) International Publication Number:</b> <b>WO 81/00977</b> <b>(43) International Publication Date:</b> 16 April 1981 (16.04.81)
<b>(21) International Application Number:</b> PCT/US80/01061 <b>(22) International Filing Date:</b> 18 August 1980 (18.08.80) <b>(31) Priority Application Number:</b> 081,723 <b>(32) Priority Date:</b> 4 October 1979 (04.10.79) <b>(33) Priority Country:</b> US  <b>(71) Applicant:</b> OWENS-CORNING FIBERGLASS CORPORATION [US/US]; Law Department, Fiberglass Tower, Toledo, OH 43659 (US). <b>(72) Inventor:</b> ROEHRIG, Frederick, Karl; 4800 Hayden Boulevard, Columbus, OH 43220 (US). <b>(74) Agent:</b> PACELLA, Patrick, P.; Law Department, Fiberglass Tower, Toledo, OH 43659 (US).		<b>(81) Designated States:</b> GB, JP, SE.  <b>Published</b> <i>With international search report</i>
<b>(54) Title:</b> PROCESS FOR PRODUCING DISPERSION STRENGTHENED PRECIOUS METAL ALLOYS  <div data-bbox="578 1146 1110 1764" data-label="Image"> </div> <b>(57) Abstract</b> <p>Process for producing dispersion-strengthened precious metal alloys having superior creep resistance. According to this invention precious metal powders and dispersoids are mechanically alloyed together.</p>		

***FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY***

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

AT	Austria	KP	Democratic People's Republic of Korea
AU	Australia	LI	Liechtenstein
BR	Brazil	LU	Luxembourg
CF	Central African Republic	MC	Monaco
CG	Congo	MG	Madagascar
CH	Switzerland	MW	Malawi
CM	Cameroon	NL	Netherlands
DE	Germany, Federal Republic of	NO	Norway
DK	Denmark	RO	Romania
FI	Finland	SE	Sweden
FR	France	SN	Senegal
GA	Gabon	SU	Soviet Union
GB	United Kingdom	TD	Chad
HU	Hungary	TG	Togo
JP	Japan	US	United States of America

-1-

1

5

D E S C R I P T I O N

10                   PROCESS FOR PRODUCING DISPERSION  
                  STRENGTHENED PRECIOUS METAL ALLOYS

TECHNICAL FIELD

                  This invention relates to a process for producing  
dispersion strengthened precious metal alloys. The present  
15 invention can provide alloys containing platinum,  
palladium, rhodium and gold which are useful in the  
production of glass fibers.

BACKGROUND ART

                  One of the most exacting applications of platinum  
20 is in the production of glass fibers. Molten glass often  
at temperatures ranging from 1200 to 1600°C passes through  
a series of orifices in a bushing. Advances in glass fiber  
production are demanding both larger bushings and higher  
operating temperatures.

25                   Structural components such as these at elevated  
temperatures under constant loads experience continuous  
dimensional changes or creep during their lives. This  
creep behavior depends upon the interaction between the  
external conditions (load, temperature) and the  
30 microstructure of the component. In recent times,  
increased resistance to creep of material systems has been  
accomplished by using a dispersion of very small, hard  
particles (called dispersoids) to strengthen the  
microstructure of the component. These systems have become  
35 to be known as dispersion-strengthened metals and alloys  
and the dispersoids used are usually oxides.



-2-

1 A recent development in dispersion-strengthening  
is called mechanical alloying. Generally, the process uses  
a high energy ball mill to achieve the intimate mechanical  
mixing typical of the process. An attritor mill or  
5 vibratory mill also can be used. While mechanical alloying  
has been applied to some of the transition metals, no  
actual work has been reported on precious metals such as  
platinum.

#### DISCLOSURE OF THE INVENTION

10 The present invention provides a process for  
producing dispersion-strengthened precious metal alloys  
having creep resistance superior to known  
dispersion-strengthened platinum alloys.

According to the process of this invention,  
15 precious metal powder and dispersoids are mechanically  
alloyed together. The mechanical alloying uses a high  
energy ball mill to achieve the intimate mechanical mixing  
of this process. The oxide particles are forged into the  
precious metal matrix powder particle to form a composite  
20 powder particle.

#### BRIEF DESCRIPTION OF DRAWINGS

FIG. 1 illustrates the internal arrangement in an  
attritor mill showing the impeller, grinding media and  
external cooling jacket. Impact events occur in the  
25 dynamic interstices of the media created by the impeller  
during stirring.

#### BEST MODE OF CARRYING OUT INVENTION

There are several high-energy ball mills  
commercially available either using a stirrer to induce the  
30 deformation events or vibratory motion. FIG. 1 shows an  
overall view of the attritor mill. The stainless steel  
bearings or grinding media and the powder charge go into  
the cylindrical container of the mill. The high-energy  
impacts are effected by the rotating impeller. FIG. 1 also  
35 illustrates the internal arrangement in the attritor mill,  
impact events occur in the dynamic interstices of the media  
created by the impeller during stirring.



-3-

1 Dispersion strengthened precious metals are known  
in the art and are commercially available. One such  
material is that available from Johnson, Matthey & Co.  
Limited, under their designation ZGS. The above indicated  
5 ZGS material consists essentially of platinum in which the  
dispersoid is zirconia; the latter is present in an amount  
of about 0.5% by volume.

The dispersion strengthened precious metals of  
this invention generally comprise a precious metal, or  
10 precious metal alloy, preferably platinum, as the  
dispersing medium, or matrix, and a dispersoid of a metal  
oxide, metal carbide, metal silicide, metal nitride, metal  
sulfide or a metal boride which dispersoid is present in  
effective dispersion strengthening amounts. Usually such  
15 amounts will be between about 0.1 percent to about 5.0  
percent by volume. Preferably the dispersoid will be an  
oxide. Exemplary of metal compounds which may be employed  
as the dispersoid are compounds of metals of Group IIA,  
IIIA, IIIB (including non-hazardous metals of the Actinide  
20 and Lanthanide classes), IVB, VB, VIB and VIIB. More  
specifically exemplary of suitable metals are the  
following: Be, Mg, Ca, Ba, Y, La, Ti, Zr, Hf, Mo, W, Ce,  
Nd, Gd, and Th as well as Al.

Several mechanical alloying experiments were  
25 performed using the attritor mill to generate a composite  
powder for consolidation. Wash heats intended to coat a  
thin layer of platinum on the internal workings surfaces of  
the attritor mill were carried out. This "conditioning"  
treatment was intended to prevent iron contamination of  
30 subsequent milling experiments, but several washes were  
required before the iron contamination was reduced to what  
was believed to be an acceptable level.

The samples then are consolidated by vacuum hot  
pressing (VHP) at elevated temperatures and pressures. In  
35 the alternative, the samples can be consolidated by first  
cold pressing at elevated pressures followed by sintering  
at elevated temperatures. VHP generally is carried out at





-4-

1 a temperature ranging from 1300 to 1700°C under a pressure  
ranging from 500 to 10,000 psi for a time ranging from 10  
to 30 minutes. Preferably, the temperature ranges from  
1400 to 1500°C under a pressure of 3,000 to 6,000 psi for a  
5 time of 15 to 25 minutes. Generally, the cold pressing is  
carried out at a pressure ranging from 2,000 to 10,000 psi  
for up to 5 minutes followed by sintering at a temperature  
ranging from 1200 to 1700°C for 2 to 6 hours.

#### EXAMPLE I

10 Approximately one kgm of -325 mesh (-44 micron)  
platinum sponge from Englehard was blended with an amount  
of yttria ( $Y_2O_3$ ) to give nominally 0.65 volume percent  
(0.15 weight percent) oxide loading in the final compact.  
The yttria was 200-600 angstrom in size. The platinum  
15 matrix starting powder for the experiment consisted of very  
fine, near spherical particles or chained aggregates. Most  
of the particles below 2 microns appeared to be single  
crystals. The starting powder had a fairly high specific  
surface area.

20 The powder mixture was charged into the  
container of the attritor mill while it was running. The  
grinding media had been previously loaded to give a volume  
ratio of media to powder of about 20:1. The grinding media  
used was a hardened 400 series stainless steel bearing  
25 nominally 3/8 inch (0.953 cm) diameter. The impeller  
rotational speed was selected at 130 rpm.

Samples of powder were removed at various times  
to obtain information on the changes in particle morphology  
and specific surface area with milling time. The first  
30 sample was taken after one hour of milling and indicated  
that flake generation was in progress.

After milling for three hours, another powder  
sample was taken for metallographic characterization.  
While more flakes were generated, the extent of plastic  
35 deformation seemed to have increased. Flake cold welding  
appeared to have taken place as well. The composite flake  
appeared to have three or four component flakes cold welded



-5-

1 together. No edge cracking appeared in the composite flake  
suggesting that work hardening saturation had not been  
reached at this point.

After milling for 23 hours, the composite flakes  
5 appeared to thicken. This clearly demonstrates the cold  
welding aspect of the milling action. Along with cold  
welding, the flake diameter appeared to increase.

The experiment was continued for 71 hours then  
terminated, and the powder was removed for further  
10 processing.

There appeared to be a fairly high initial  
surface area generation rate. The iron contamination in  
the milled powder was greatly reduced compared to the  
previous experiments and reflects the coating action that  
15 appeared to minimize wear debris generation during milling.  
The maximum iron contamination level in the powder was  
approximately 300 wppm. The milled powder was consolidated  
by vacuum hot pressing and thermomechanically processing  
into sheet for creep testing, the details are to follow.

20 EXAMPLE II

Example I produced a powder of relatively low  
iron contamination. Since this experiment resulted in  
small powder lots (nominally 20 gms) taken at various times  
during the milling experiment, each sample was individually  
25 consolidated by vacuum hot pressing (VHP) at 1,450°C under  
5,000 psi (34.5 MN/m<sup>2</sup>) for twenty minutes. The resultant  
compacts were nominally 1 inch (2.54 cm) in diameter.

Relative density of specimens are listed.

	<u>Specimen</u>	<u>Milling Time (hr.)</u>	<u>Relative Density (%)</u>
30	A	0	95.2
	B	1	98.2
	C	2.5	99.8
	D	6	99.8

The thermomechanical processing (TMP) scheduled  
35 used on the compact consisted of several roll/anneal  
cycles. The basic operation involved rolling a sheet  
specimen and cropping pieces after various rolling passes



-6-

1 for microstructural characterization. The procedure used  
was to roll the compact for a 10 percent reduction in area  
then anneal the rolled specimen for five minutes at  
nominally 1,040°C before further rolling.

5 Specimen D was the most responsive to the TMP  
cycles. After the 10th rolling pass, the grain structure  
was fairly elongated. The lack of oxide clusters during  
optical metallographic examination suggested that the  
milling action had worked the yttria into the platinum  
10 matrix. A metallographic analysis of the same region  
showed the development of a moderate grain aspect ratio  
(grain length to thickness ratio in the viewing plane). As  
the number of roll/anneal cycles increased, the grain  
aspect ratio (GAR) increased. At this stage a moderate GAR  
15 also had been developed in a transverse direction. The  
significance of this observation is that the grains took on  
the shape of a pancake structure thin in a direction  
perpendicular to the sheet yet extended in the other two  
directions. Since a GAR seems to extend in two directions  
20 in the rolled sheet and the state of stress in a bushing  
tip plate is biaxial, this transverse GAR development may  
be very beneficial for good creep resistance in bushing  
applications.

After the 16th rolling pass, the elongation of  
25 the grains had increased significantly. A higher  
magnification view of the same region revealed the degree  
of grain elongation and fineness of the grain size. The  
transverse GAR had also significantly increased. These  
elongated grain morphologies are desirable microstructures  
30 for good creep resistance.

#### INDUSTRIAL APPLICABILITY

##### EXAMPLE III

##### Creep Testing

All the creep testing was done in air using  
35 Constant load machines, the elongation was measured by an  
LVDT connected to a multi-point recorder and a precision  
digital voltmeter. Specimen temperature was monitored with



13063A

-7-

1 a calibrated Pt/Pt-Rh thermocouple attached so that the  
bead was adjacent to the gage section of the creep  
specimen. The creep specimen was a flat plate type with a  
gage length of approximately 2.25 inch (5.72 cm). The  
5 tensile stress was applied parallel to the rolling  
direction (longitudinal direction). The general procedure  
was to hang the specimen in the furnace to reach thermal  
equilibrium then start the rig timer upon application of  
the load. Periodic temperature and extension measurements  
10 were made either until the specimen failed or the test was  
terminated (specimen removal or furnace burn-out).

Creep results were obtained from specimens that  
were processed according to Example II except that these  
specimens were milled 10 hours and received the above  
15 thermomechanical processing treatment of 10% reduction in  
area per pass with an intermediate anneal at nominally  
1040°C for 5 minutes. The extent of deformation was  
nominally an 85% reduction in area. The first specimen had  
a varied creep history that started by applying a tensile  
20 stress of 1,000 psi ( $6.89 \text{ Mn/m}^2$ ) at 2,400°F (1,316°C). The  
resultant secondary creep rate was too low to adequately  
measure; therefore, the temperature was increased to  
2,600°F (1,427°C) and a secondary creep rate of  $4.5 \times 10^{-6}$   
 $\text{hr}^{-1}$  was observed. After approximately 118 hours the  
25 stress was increased to 1,400 psi ( $9.65 \text{ Mn/m}^2$ ) and a new  
secondary creep rate of nominally  $3 \times 10^{-5} \text{ hr}^{-1}$  was recorded.  
These creep rates are two orders of magnitude less than  
that for the previously indicated ZGS under the same  
testing conditions. The ZGS material will have a stress  
30 rupture life of at least 48 hours when tested at 1400°C and  
1000 psi in the rolling direction of the sheet.

The general microstructure of the crept specimen  
indicated that the grains were highly elongated in the  
rolling direction (creep stress direction also) and the  
35 grain boundaries were ragged. There appeared to be evidence  
of subgrains in the structure as well. The microstructure  
observed in this specimen was typical of that of a good



-8-

1 creep resistant material as evidenced by the exceptionally good creep properties.

5

10

15

20

25

30

35



1

5

CLAIMS

1. A process for producing dispersion  
10 strengthened precious metal alloys comprising the step of  
mechanically alloying precious metal powder and at least  
one dispersoid together wherein the dispersoid is present  
in effective dispersion strengthening amounts.
2. A process for producing dispersion  
15 strengthened precious metal alloys comprising the steps of:  
(1) mechanically alloying precious metal  
powder and at least one dispersoid together wherein the  
dispersoid is present in effective dispersion strengthening  
amounts; and  
20 (2) consolidating the resulting powder.
3. A process according to claim 2 wherein the  
consolidating is carried out by vacuum hot pressing at  
elevated temperature and pressures.
4. A process according to claim 2 wherein the  
25 consolidating is carried out by first cold pressing at  
elevated pressures and then sintering at elevated  
temperatures.
5. A process according to claims 1 or 2 wherein  
the precious metal powder is platinum or a platinum alloy.
- 30 6. A process according to claims 1 or 2 wherein  
the dispersoids include a metal oxide.
7. A process according to claims 1 or 2 wherein  
the precious metal powder is platinum and the dispersoids  
include yttria ( $Y_2O_3$ ).
- 35 8. A process according to claims 1 or 2 wherein  
high energy ball milling is used to achieve the mechanical  
alloying.

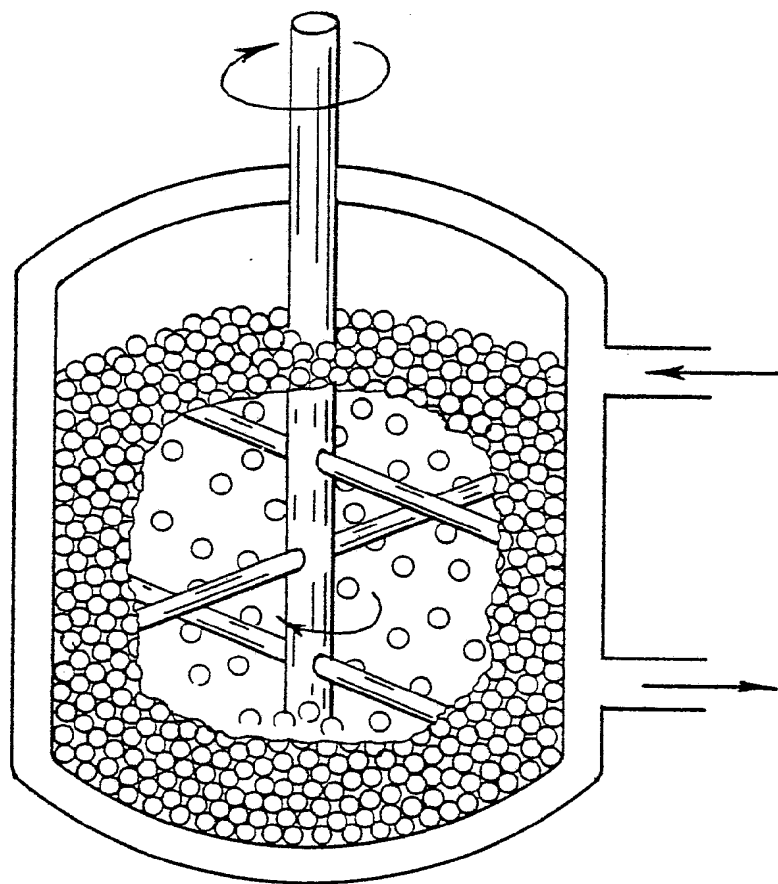


-10-

- 1           9. A process for producing dispersion  
strengthened precious metal alloys comprising the steps of:  
            (1) mechanically alloying platinum powder and  
yttria ( $Y_2O_3$ ) together wherein the yttria is present in  
5 effective dispersion strengthening amounts; and  
            (2) consolidating the resulting powder by  
vacuum hot pressing at elevated temperatures and pressures.
- 10           10. A process according to claim 9 wherein the  
amount of yttria ranges between 0.1 and 5.0 percent by  
10 volume.
11. A process according to claim 9 wherein the  
amount of yttria is 0.65 percent by volume (0.15 percent by  
weight).
- 15           12. A process according to claim 9 wherein the  
vacuum hot pressing is carried out at a temperature ranging  
from 1300 to 1700°C under a pressure ranging from 500 to  
10,000 psi for a time ranging from 10 to 30 minutes.
- 20           13. A process according to claim 9 wherein the  
vacuum hot pressing is carried out at a temperature ranging  
from 1400 to 1500°C under a pressure ranging from 3,000 to  
6,000 psi for a time ranging from 15 to 25 minutes.
- 25           14. A process according to claim 9 wherein the  
vacuum hot pressing is carried out at a temperature of  
1,450°C under a pressure of 5,000 psi for a time of twenty  
minutes.
15. A process according to claim 9 wherein high  
energy ball milling is used to achieve the mechanical  
alloying.
- 30           16. A process for producing dispersion  
strengthened precious metal alloys comprising the steps of:  
            (1) mechanically alloying platinum powder  
and yttria ( $Y_2O_3$ ) together wherein the yttria is present in  
effective dispersion strengthening amounts; and  
            (2) consolidating the resulting powder by  
35 First cold pressing at a pressure ranging from 2,000 to  
10,000 psi for up to 5 minutes and then sintering at a  
temperature ranging from 1200 to 1700°C for 2 to 6 hours.



1 / 1





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/US 80/01061

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (if several classification symbols apply, indicate all) <sup>3</sup>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC B 22 F 9/04; B 22 F 3/16; C 22 C 1/05; C 22 C 5/04		
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum Documentation Searched <sup>4</sup>		
Classification System	Classification Symbols	
U.S.	75/0.5R, 172E, 206, 211, 232, 235, 247	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>5</sup>		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <sup>14</sup>		
Category <sup>*</sup>	Citation of Document, <sup>16</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>17</sup>	Relevant to Claim No. <sup>18</sup>
X	US, A, 3,738,817 Published 12 June 1973, Benjamin	1-16
A	US, A, 3,623,849 Published 30 November 1971, Benjamin	1-16
A	US, A, 3,591,362 Published 6 July 1971, Benjamin	1-16
A	US, A, 3,640,705 Published 8 February 1972 Selman et al	1-16
A	US, A, 4,156,053 Published 22 May 1979 Baranow	1-16
X	N, Platinum Metals Review, Volume 18, issued 1974, See pages 46-56, Selman, G. L., et al	1-16
<p><sup>*</sup> Special categories of cited documents: <sup>15</sup></p> <p>"A" document defining the general state of the art</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document cited for special reason other than those referred to in the other categories</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but on or after the priority date claimed</p> <p>"T" later document published on or after the international filing date or priority date and not in conflict with the application, but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance</p>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date of the Actual Completion of the International Search <sup>2</sup>	Date of Mailing of this International Search Report <sup>2</sup>	
29 December 1980	16 JAN 1981	
International Searching Authority <sup>1</sup>	Signature of Authorized Officer <sup>20</sup>	
ISA/US	Richard E. Schafer	